

SÉRIE A, N° 3053

N° D'ORDRE : 3925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} JACQUELINE MICHEL

née BONDONNEAU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES POTENTIELS DE SURFACE
DES ACIDES GRAS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. ED. BAUER,

Président.

P. JOB,

J. J. TRILLAT,

} *Examineurs*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1957

SÉRIE A, N° 3053

N° D'ORDRE : 3925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} JACQUELINE MICHEL
née BONDONNEAU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES POTENTIELS DE SURFACE
DES ACIDES GRAS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. ED. BAUER,

Président.

P. JOB,

J. J. TRILLAT,

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1957



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
R. LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
FOCH.....	T	Mécanique physique et Expérimentale.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	JUNG.....	T	Pétrographie.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
WYART.....	T	Minéralogie.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
COULOMB.....	T	Physique du globe.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
KASTLER.....	T	Physique.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
EHRUSSI.....	T	Génétique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BÉNARD.....		Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
M. MORAND.....	T	Physique.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
DANJON.....	T	Astronomie.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD.....		Botanique.
			DESTRIAU.....		Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON....		Physiologie générale.
			SALEM.....		Mathémat. générales.

Secrétaire général.... Ch. MONIER.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES POTENTIELS DE SURFACE DES ACIDES GRAS

CHAPITRE PREMIER

Introduction et historique.

Le potentiel électrostatique d'un point pris immédiatement au-dessus de la surface d'un liquide, et repéré par rapport au potentiel du sein du liquide, est modifié par la présence d'une couche superficielle; c'est à cette variation de potentiel que l'on donne le nom de « potentiel de surface ».

Cette notion s'est introduite lors de l'étude des potentiels de contact entre métaux (effet Volta). Une des premières méthodes de mesure de ces potentiels, due simultanément à KELVIN ⁽²¹⁾ et PELLAT ⁽²⁵⁾, consiste à disposer l'une au-dessus de l'autre deux lames métalliques reliées respectivement aux deux paires de quadrants d'un électromètre dont l'aiguille est portée à un potentiel donné. On oppose dans l'un des circuits une différence de potentiel telle que le champ soit nul entre les deux lames, autrement dit que la charge du condensateur soit nulle, ce que l'on constate au fait que l'aiguille de l'électromètre ne dévie pas quand on écarte les deux armatures métalliques. Le potentiel d'opposition mesure le potentiel de Volta.

Il importe de remarquer dès maintenant que ce que l'on mesure ainsi est la différence de potentiel entre deux points placés à l'extérieur des métaux et très près de la surface. C'est pour cette raison que le potentiel de Volta est le plus souvent appelé : *différence de potentiel apparente entre métaux* (il règne encore quelque incertitude sur l'interprétation de ce phénomène).

C'est au cours de mesures du potentiel de Volta que les expérimentateurs, et en particulier PELLAT, constatent que, pour trouver des valeurs reproductibles, il ne suffit pas de nettoyer les surfaces à l'émeri ou au tripoli, mais qu'il faut les passer à

l'alcool, substance qui dissout les corps gras et qui a l'avantage de ne pas altérer les surfaces. PELLAT note les écarts de potentiel dus à ces impuretés grasses et trouve une centaine de millivolts. Cette mesure peut être considérée comme l'une des premières données sur le « potentiel de surface » (1881).

En 1896, KENRICK ⁽²²⁾, lors de mesures de « l'effet Volta » entre les liquides et les gaz, remarque que l'on trouve une différence de potentiel entre les surfaces de deux solutions de KCl dont l'une contient une très petite quantité de substance organique ayant une action sur la tension superficielle (benzoate d'éthyle, camphre, etc...).

C'est avec GUYOT (*) (1913) que commence l'étude systématique des « potentiels de surface » (**). ⁽¹⁶⁾. Il met au point une méthode de mesure dont le principe est toujours utilisé : la méthode d'ionisation. Il étudie, par ce procédé, la variation du potentiel de surface, lorsqu'on dépose à la surface de l'eau des quantités croissantes d'une substance organique donnée insoluble, et remarque que le potentiel commence par augmenter, puis atteint une valeur limite qui dépend du corps étalé et dans une certaine mesure du support choisi (un calcul élémentaire montre que jusqu'à la valeur limite la couche est monomoléculaire). L'exactitude de ses résultats a été vérifiée par ses successeurs.

Pour expliquer cet effet électrique, GUYOT pense qu'il faut attribuer un moment électrique aux molé-

(*) Thèse parue en 1924.

(**) Cette expression, consacrée par l'usage, est assez impropre.

cules du film qui s'orientent spontanément et constituent une couche double électrisée.

GUYOT représente les potentiels de surface en fonction de la quantité de matière déposée; en utilisant la partie rectiligne de la courbe, qui extrapolée passe à peu près par l'origine, il calcule le moment vertical électrique au moyen de la relation de HELMHOLTZ: $\Delta V = 4\pi M$ (ΔV potentiel de surface, M moment électrique par cm^2); mais il trouve, pour les acides gras, des valeurs environ 10 fois trop faibles.

Les expérimentateurs qui reprennent ces mesures, principalement SCHULMAN et RIDEAL⁽³²⁾, ADAM et HARDING⁽²⁾, HARKINS et FISCHER⁽¹⁸⁾, DERVICHIAN⁽⁵⁾, cherchent eux aussi à calculer le moment dipolaire des acides gras et obtiennent tous des valeurs de 10 à 20 fois trop petites.

Tous ces auteurs basent leurs calculs sur des mesures de potentiel faites sur des films condensés. Dans ces conditions, le signe de la différence de potentiel les conduit à admettre que le dipôle est orienté dans le sens $\pm$. Diverses hypothèses ont été proposées pour expliquer le désaccord entre les valeurs des moments ainsi calculés et les valeurs trouvées par d'autres procédés. En particulier, HARKINS⁽¹⁷⁾ met en question la validité de la formule de HELMHOLTZ dans le cas de dipôles ne formant pas une couche continue. J. GUASTALLA et moi-même avons répondu à cette objection⁽¹⁴⁾ en montrant que le calcul du potentiel de passage d'une nappe de dipôles discrets conduisait à la formule classique de HELMHOLTZ (*).

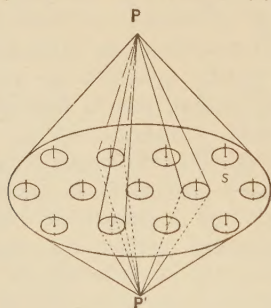


Fig. 1.

(*) Le potentiel en un point P (fig. 1) dû à la présence d'un dipôle de moment μ est mesuré par l'angle solide sous lequel on voit du point P un cercle équatorial au dipôle, de

SCHULMAN⁽³²⁾ suppose que les dipôles sont plus ou moins inclinés à la surface de l'eau, ce qui n'est pas impossible, mais J. GUASTALLA⁽¹³⁾, partant de l'hypothèse à peu près contraire, c'est-à-dire qu'en moyenne les molécules du film s'orientent à peu près perpendiculairement à la surface, obtient, comme nous allons le voir, des résultats satisfaisants.

Cet auteur, dans l'intention d'établir par le calcul l'équation d'état des couches monomoléculaires (états gazeux et liquide lâche), avait été amené autrefois à envisager une réorientation des molécules superficielles de l'eau (et peut-être aussi de paires d'ions en solution) dans le champ électrique exercé par les dipôles des molécules du film de densité superficielle δ ; le champ vertical moyen était alors proportionnel à $\delta^{3/2}$. GUASTALLA introduisit dans ses calculs une modification $\Delta\mu$ du moment vertical de chaque molécule d'eau proportionnelle à $\delta^{3/2}$. Le potentiel de surface, somme du potentiel de passage de la couche double et de la modification du potentiel de passage des molécules de l'eau, devrait alors s'écrire:

$$\Delta V = 4\pi m (\delta - K\delta^{3/2})$$

Bien que les bases théoriques de ces calculs soient assez fragiles, le changement de signe prévu par J. GUASTALLA à partir de cette équation a été confirmé par l'expérience, et la relation ci-dessus rend bien compte des variations avec la densité superficielle du potentiel de surface des films très dilués d'acides gras étalés sur de l'eau, mais il y avait lieu de reprendre, de préciser et de compléter les résultats encore assez qualitatifs obtenus par J. GUASTALLA.

Nous avons été amenés à étudier aussi le potentiel de surface des films d'adsorption.

surface μ . Soit une portion S d'une surface indéfinie couverte de N dipôles μ régulièrement répartis et d'aire superficielle $1/l^2 = N/S$. L'angle solide sous lequel on voit de P la surface $N\mu$ des cercles équatoriaux et l'angle sous lequel on voit du même point la surface S sont dans le même rapport que les surfaces: $N\mu/S = \mu/l^2 = M$ (moment par cm^2). Si la surface est indéfinie, elle est vue de P sous un angle solide égal à 2π ; la fraction de cet angle correspondant aux cercles équatoriaux est $2\pi N\mu/S = 2\pi M$. En P' symétrique de P par rapport au plan équatorial le potentiel est $-2\pi M$. Donc la différence de potentiel entre P et P' est bien $4\pi M$.

CHAPITRE II

Méthodes de mesure.

I. — Principe des méthodes.

Le potentiel de surface étant la variation du potentiel de Volta liquide-gaz apportée par la présence d'une couche mince déposée à la surface du liquide, il est nécessaire de faire une double mesure de potentiel, l'une après nettoyage de la surface, l'autre après avoir déposé le film. Les méthodes de mesure des potentiels de Volta entre métaux peuvent être transposées à la mesure des potentiels de surface.

On dispose un disque métallique parallèlement à la surface de l'eau et on mesure la différence de potentiel entre ce disque et le liquide soit par la méthode du condensateur, soit par la méthode d'ionisation.

La méthode du condensateur est d'un usage assez malaisé. Un perfectionnement important lui a été apporté par ZISMAN (armature vibrante) ^(34, 35). Mais on pouvait craindre que la présence d'une plaque vibrante à très petite distance de la surface liquide ne perturbe les films extrêmement dilués que nous nous proposons d'étudier, aussi avons-nous adopté la *méthode d'ionisation* comme l'avait fait GUYOT.

La première indication de cette méthode remonte à RIGHI (1888) ⁽³⁰⁾. Il remarqua, en utilisant un dispositif analogue à celui de PELLAT (méthode du condensateur), qu'au lieu d'annuler le champ entre les deux plateaux par une méthode d'opposition, on pouvait le faire en ionisant l'air au moyen d'un faisceau de rayons ultraviolets. La déviation de l'électromètre mesure la différence de potentiel que l'ionisation a annulée et qui est justement la différence de potentiel de contact.

Le terme de « pile à gaz ionisé » proposé par la suite par GUYOT convient bien à ce dispositif; cette « pile » peut être court-circuitée, elle reprend ensuite la même force électromotrice; elle peut débiter,

J. PERRIN ⁽²⁶⁾ l'a montré expérimentalement en 1897. Cet auteur s'était même demandé, sans y répondre, d'où venait l'énergie (*).

La très grande résistance intérieure de cette pile (de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} ohms) nécessite des isollements parfaits et le blindage de l'appareil.

La méthode d'ionisation a été adaptée par GUYOT ⁽¹⁶⁾, et à peu près simultanément par FRUMKIN ⁽⁹⁾, à la mesure des potentiels de surface. L'ionisation est produite par une préparation de polonium S déposée sur un disque métallique disposé parallèlement à la surface liquide; le faisceau de rayons α est canalisé par un tube de plomb. Une grille de laiton doré G placée entre la surface liquide et la préparation de polonium est reliée à l'une des paires de quadrants d'un électromètre par un circuit contenant un potentiomètre P. Le sein du liquide est relié à l'autre paire de quadrants. On peut ainsi opposer la différence de potentiel nécessaire à ramener au zéro l'aiguille de l'électromètre quand on repère le potentiel de l'eau, et la ramener à nouveau à zéro après avoir déposé le film; la différence des deux valeurs d'opposition mesure le potentiel de surface du film. C'est alors une méthode de zéro, et c'est ainsi que GUYOT l'emploie. DERVICHIAN ⁽⁶⁾ l'utilise en lecture directe; au lieu de se servir d'un électromètre, il relie l'électrode métallique à la grille d'une lampe électromètre. Le courant plaque traverse un galvanomètre dont les déviations sont enregistrées photographiquement. Il est nécessaire que la grille et le circuit qui la relie à l'appareil de mesure soient parfaitement isolés, ce qui est assez difficile à réaliser dans une atmosphère forcément humide.

(*) En fait, il est probable que l'énergie de la pile est fournie par la décharge dans les électrodes des ions créés au préalable dans l'atmosphère par le rayonnement, c'est-à-dire en fin de compte par l'énergie du rayonnement.

1) DISPOSITIF.

Pour nos premières mesures, nous avons utilisé le dispositif avec lequel J. GUASTALLA avait travaillé précédemment (décharge amplifiée d'un petit condensateur chargé par la pile à gaz ionisé en série avec le potentiomètre). Bien que l'emploi de ce dispositif soit difficile et peu rapide (l'opposition était contrôlée au son), nous avons obtenu grâce à lui un premier ensemble de résultats qui ont été confirmés par la suite.

Avec l'appareil à deux lampes électromètres dont nous nous sommes ensuite servi, il a été impossible d'éviter une dérive assez gênante.

C'est pour remédier à cet inconvénient que nous avons fait construire un appareil(*) ne comportant qu'une lampe électromètre double E_2 offrant toutes les garanties de symétrie. Le montage est représenté très schématiquement sur la figure 2.

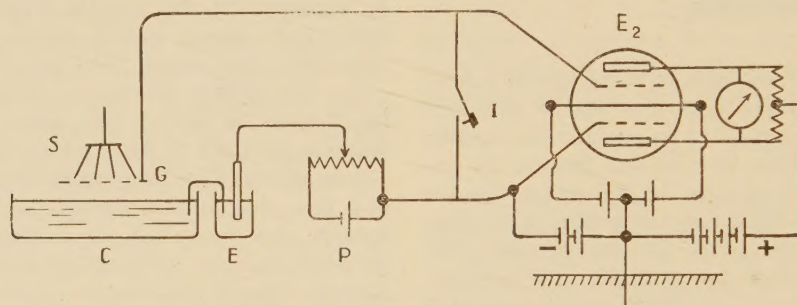


Fig. 2. — Principe de la « pile à gaz ionisé » et mesure de sa f.e.m. par une lampe électromètre.
S source radio-active; G grille électrode; C cuve; E électrode réversible; P potentiomètre; I interrupteur;
 E_2 lampe électromètre double type E_2 .

L'alimentation des lampes est assurée par une « alimentation stabilisée ».

La sensibilité est de 1 millivolt par millimètre de déviation du spot du galvanomètre. Elle est vérifiée, et au besoin réajustée, plusieurs fois au cours de la journée.

Pour les différences de potentiel importantes nous utilisons en général une *méthode de zéro*, mais lorsqu'elles sont faibles, et c'est souvent le cas, nous lisons directement les indications du galvanomètre.

2) APPAREILLAGE.

Cuve.

Le liquide sur lequel le film est déposé est placé dans une cuve en pyrex. La région à étudier est délimitée par un cadre en mica paraffiné sur lequel on peut faire glisser une bandelette, elle aussi en mica paraffiné; on peut ainsi, soit comprimer le

film, soit obtenir par raclage une surface fraîchement formée et superficiellement propre.

Electrode ionisante.

Elle comporte un disque d'argent de deux centimètres de diamètre recouvert d'une préparation de polonium (500 à 1 000 unités U.E.S. environ), placé à l'intérieur d'un tube vertical en bakélite qui canalise les rayons α . Une grille métallique en laiton chromé ferme la base du tube. Elle ne communique pas avec le disque et elle est reliée directement à la grille isolée de la lampe E_2 . Pour assurer un isolement aussi parfait que possible, l'ensemble est supporté par un bras horizontal en plexiglas pouvant pivoter autour d'une longue tige verticale, elle aussi en plexiglas. L'ensemble est périodiquement séché à l'air chaud.

Electrode réversible.

Le sein du liquide est relié par l'intermédiaire d'un potentiomètre d'opposition à la deuxième grille d'attaque de la lampe E_2 . Les connections liquides sont assurées par un pont de gélose saturé de KCl. Il plonge d'un côté dans le liquide, de l'autre dans un cristalliseur contenant une solution saturée de KCl où l'on place une électrode réversible au calomel (*).

II. — Mesure des pressions.

On mesure en général les pressions superficielles en même temps que les potentiels. On utilise des manomètres à lecture directe construits par J. GUASTALLA: manomètre à suspension pendulaire pour les fortes pressions et micromanomètre à fil tendu pour les faibles pressions. Ces appareils ayant été

(*) Un simple fil de platine plongé dans le liquide constitue une jonction tout à fait insuffisante s'il s'agit d'eau distillée pure.

(*) Réalisé par M. E. DENIS.

fréquemment décrits ^(10, 11) nous nous bornons à en donner les schémas (fig. 3 et 4).

CAUSES D'ERREURS.

L'imprécision des mesures peut être due à l'imparfaite stabilité du film, aux impuretés de l'eau, à la dérive propre à l'appareil.

A. Film.

Les erreurs ne sont importantes que si le film est soluble dans le support, la présence du solvant d'étalement interdisant une lecture immédiate du potentiel. Dans ce cas, une technique particulière d'extrapolation devra être employée. Cette technique sera précisée plus loin.

B. Eau.

C'est presque toujours le potentiel de l'eau qui est le plus difficile à repérer avec précision. Quelles que soient les précautions prises, eau trois fois distillée et n'ayant jamais servi, cuve et récipients nettoyés au mélange sulfo-chromique, cadre fraîchement paraffiné, on ne peut éviter la présence de traces infimes d'impuretés qui s'adsorbent à la surface de l'eau et modifient le potentiel. On constate en effet que les valeurs lues sur le galvanomètre varient avec le temps, rapidement pendant les vingt premières secondes qui suivent le raclage de la surface, puis très lentement. On peut alors, soit choisir la première valeur que l'on a pu noter, soit extrapoler au temps zéro les valeurs relevées pendant les vingt premières secondes (**). Les nombres obtenus par les deux méthodes diffèrent rarement de plus d'un millivolt. Mais c'est la deuxième méthode qui donne les résultats les plus certains. Elle élimine les incertitudes inhérentes à une lecture rapide, les erreurs dues à l'inertie de l'appareil, et surtout elle est d'un emploi plus sûr lorsque l'eau cesse d'être rigoureusement propre, ce qui est à craindre en particulier quand on travaille avec des acides gras. Des traces infimes du corps étalé passent en solution et s'adsorbent ensuite à la surface, modifiant ainsi légèrement le potentiel de l'eau.

C. Dérive et modifications superficielles de la grille électrode.

Les deux mesures de potentiel, film et eau, ne sont pas faites simultanément. Il est donc indispensable que les indications de l'appareil ne dépendent pas du temps. Or si une dérive propre au premier dispositif dont nous nous sommes servi a pu être

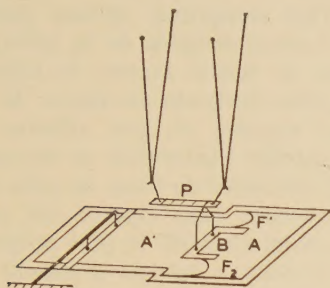


Fig. 3. — Manomètre à suspension pendulaire.

Il faut s'abstenir de comprimer les films étalés s'il s'agit de films exerçant des pressions très faibles (mesures micromanométriques). On opère par points, en étalant à aire constante une série de films de densités superficielles différentes.

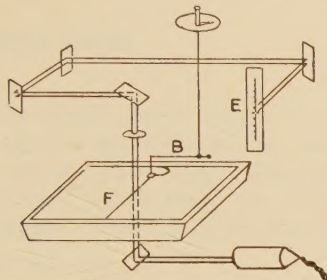


Fig. 4. — Micromanomètre superficiel.

Rappelons qu'un nettoyage impeccable des surfaces liquides (soit par raclage, soit par le vide et l'air comprimé) est indispensable pour les mesures des pressions superficielles et des potentiels de surface, surtout lorsqu'il s'agit d'étudier des films très dilués.

III. — Technique expérimentale.

PRINCIPE.

La grille électrode est placée au-dessus d'une surface d'eau fraîchement formée, le plus souvent par raclage. On note la position du spot du galvanomètre (*). On forme un film en déposant à la surface de l'eau, au moyen d'une micropipette, un volume connu d'une solution de concentration donnée du corps à étaler. On note la nouvelle position du spot. La différence des deux valeurs mesure le potentiel de surface du film.

(*) Cette valeur sera, par commodité, mais assez improprement, appelée « potentiel de l'eau ».

(**) La suite du travail nous a appris (voir ci-dessous) qu'il était bon d'extrapoler V en fonction de $\sqrt{t}$.

presque entièrement éliminée dans le deuxième, une variation de potentiel due à une modification au cours du temps de l'état d'humidité de la grille-électrode elle-même n'a pu être évitée. Une étude systématique des variations du potentiel en fonction du temps a montré que le potentiel variait notablement pendant les deux premières minutes qui suivent l'emploi de l'air comprimé (utilisé pour le nettoyage des surfaces), puis d'environ un millivolt par minute pendant les trois minutes suivantes, pour n'être plus ensuite que d'un demi-millivolt par minute. Des essais faits avec de l'air comprimé humide n'ont pas donné de résultats encourageants.

Il est préférable d'éviter de diriger le jet d'air

comprimé sur la grille électrode (une bonne technique de nettoyage consiste à déplacer un piston sous l'électrode de façon à n'avoir à nettoyer, par le vide et l'air comprimé, qu'une surface liquide très petite et assez éloignée de la grille).

Il y a lieu de toutes façons de laisser quelques minutes la grille électrode au-dessus de l'eau avant de faire une mesure, et, par ailleurs, de réduire autant que possible l'intervalle de temps qui sépare la mesure du potentiel de l'eau de celle du film.

Nous indiquerons dans chaque cas particulier la méthode qui nous a semblé la plus propre à éliminer les erreurs et nous a permis d'obtenir en général une précision de l'ordre de 1 millivolt.

CHAPITRE III

Potentiels de surface de l'acide myristique.

Choix du corps étudié.

L'acide myristique, acide saturé à 14 atomes de carbone, se prête particulièrement bien à l'étude des couches superficielles. Rappelons que l'isotherme établie à 20° sur N/100 HCl, met en évidence six régions distinctes, correspondant respectivement à :

- un état gazeux;
- un domaine où deux phases sont juxtaposées (palier de vaporisation, pression superficielle voisine de 160 millidynes/cm);
- un premier état condensé (liquide lâche);
- un domaine de transition entre deux phases condensées (embryon de palier);
- un deuxième état condensé (liquide serré);
- un domaine d'équilibre entre le film et une phase tridimensionnelle (« collapse »).

En ce qui concerne les *isothermes*, les états condensés sont bien connus. Le palier de vaporisation a été découvert par ADAM et JESSOP dès 1926 et ces auteurs ont abordé l'étude des films gazeux de ce corps. Une étude systématique de l'état gazeux (sur N/100 HCl) a été faite ultérieurement par J. GUASTALLA ^(12, 13) (fig. 5).

En ce qui concerne les *potentiels*, les états condensés et le domaine du palier de vaporisation ont fait l'objet de nombreux travaux; l'étude des potentiels dans le domaine gazeux a été abordée par J. GUASTALLA ⁽¹³⁾. Les mesures sont très délicates; en effet, dans cette région les valeurs du potentiel sont extrêmement petites, parfois même de l'ordre de grandeur de la limite de sensibilité des appareils

de mesure. La moindre trace d'impureté s'adsorbant à la surface risque de masquer le phénomène qui est, nous l'avons vu, particulièrement intéressant dans ce domaine.

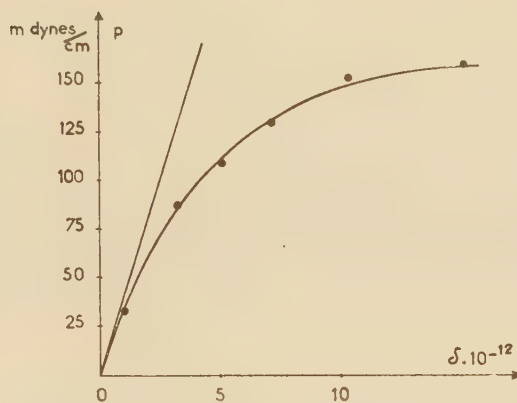


Fig. 5. — Isotherme à 17° de l'acide myristique étalé sur N/100 HCl. δ densité superficielle (nombre de molécules par cm^2).

I. — Étude de l'état gazeux.

Les potentiels de surface, très petits dans le domaine du film gazeux, sont mesurés en lecture directe.

1) SUPPORTS NEUTRES OU ACIDES.

Comme l'acide myristique est pratiquement insoluble dans ces supports, il n'y a pas d'inconvénient

à attendre pour repérer le potentiel du film que le solvant soit entièrement évaporé.

Conduite d'une expérience. — On nettoie très soigneusement la surface liquide et on attend deux minutes que l'équilibre d'humidification de la grille-électrode soit atteint; on déplace alors rapidement le piston d'un bord à l'autre du cadre de manière à créer, sous la grille électrode, une surface propre sur laquelle on dépose aussitôt une quantité connue d'acide myristique. On attend à nouveau deux minutes que le solvant soit évaporé, on note l'indication donnée par le galvanomètre et on racle la surface, ce qui permet, en procédant comme nous l'avons indiqué plus haut, de repérer le potentiel de l'eau. La différence entre les deux valeurs lues mesure le « potentiel de surface » du film étalé.

On porte alors les valeurs du potentiel en fonction de la densité superficielle δ , nombre de molécules par cm^2 , et l'on obtient une courbe ($\Delta V - \delta$) relative à l'acide myristique étalé sur un support donné.

Sur ces courbes on comptera comme *positives* les valeurs du potentiel de surface qui font augmenter le potentiel de passage, pour un observateur situé *au-dessus* du liquide.

A. EAU DISTILLÉE OU TRÈS FAIBLEMENT ACIDULÉE.

a) Signe du phénomène.

Le potentiel est négatif dans l'état gazeux, tandis qu'il est positif dans l'état condensé. Le dipôle aurait ainsi l'orientation $\mp$, contraire de celle qui est généralement admise par les autres expérimentateurs qui se sont appuyés sur les résultats obtenus avec des films condensés (fig. 6).

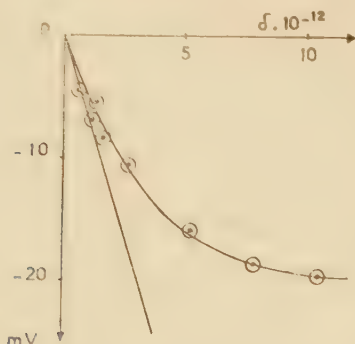


Fig. 6. — Potentiels de surface de l'acide myristique étalé sur N/100 000 HCl. m , moment électrique vertical apparent, calculé à partir de la tangente à l'origine, est de 1,72 debyes.

tateurs qui se sont appuyés sur les résultats obtenus avec des films condensés (fig. 6).

b) Calcul du moment apparent.

L'équation $\Delta V = 4\pi m\delta$ s'écrit, si l'on exprime ΔV en volts, m en debyes et δ en Å^{-2} : $\Delta V = 12\pi m\delta$.

Cette équation, appliquée à la pente de la tangente à l'origine, donne $m = 1,7$ à 1,8 debye, ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres procédés, tandis que, comme nous l'avons déjà signalé, la même formule, appliquée à l'état condensé, conduit à des valeurs 10 fois trop faibles.

Ce bon accord n'est peut-être qu'une coïncidence: on ne peut espérer obtenir de cette manière qu'un moment apparent, somme du moment vertical de la molécule et de la modification du moment des molécules du support. (En effet, imaginons par exemple qu'il soit possible de remplacer une molécule d'eau par une molécule non polaire, sans changer l'orientation des molécules voisines; ce qu'on mesurerait serait alors le moment changé de signe de la molécule d'eau.)

c) Vérification de l'équation de J. GUASTALLA.

Cette équation (*)

$$\Delta V = 12\pi m(\delta - K\delta^{3/2})$$

peut s'écrire:

$$\Delta V/\delta = 12\pi m(1 - K\sqrt{\delta})$$

$\Delta V/\delta$ serait donc une fonction linéaire de $\sqrt{\delta}$, et la valeur de l'ordonnée à l'origine devrait per-

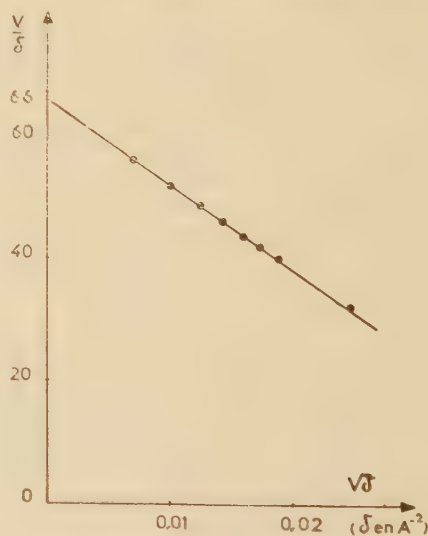


Fig. 7. — Extrapolation conduisant au moment m

$$(m = \frac{66}{12\pi} = 1,75 \text{ debye}).$$

mettre le calcul de m . La vérification est bonne (fig. 7), les points expérimentaux se placent con-

(*) Avec les unités employées ci-dessus.

venablement sur une droite. Le moment est déterminé avec une meilleure précision ($m = 1,75$ debye

Pour N/10 000 HCl, le potentiel semble être nul dans tout le domaine gazeux, ou tout au moins

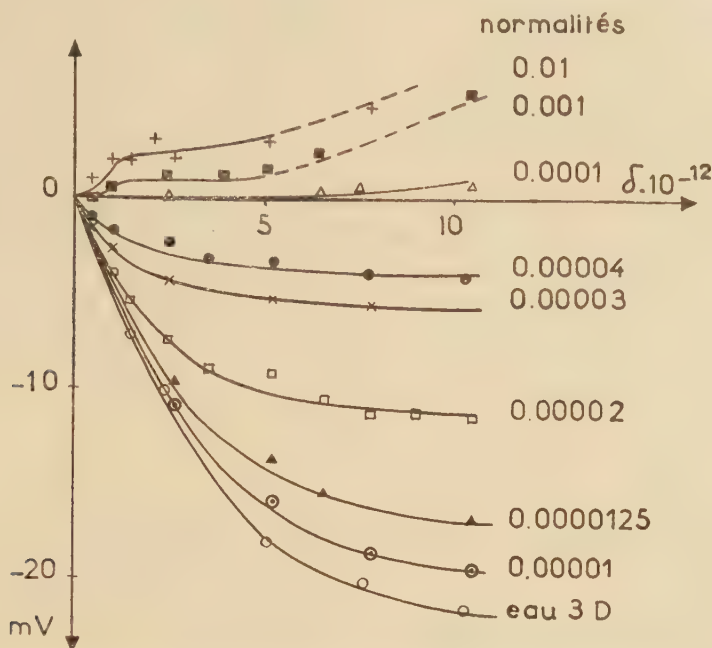


Fig. 8. — Potentiels de surface de l'acide myristique étalé sur eau + HCl.

dans le cas de la figure 7). Le facteur K peut être calculé à partir de la pente de la droite.

B. EAU ACIDULÉE PAR HCl.

Les potentiels ont été mesurés sur N/100 000, N/80 000, N/50 000, N/30 000, N/25 000, N/10 000, N/1 000, N/100 HCl; la figure 8 montre que les courbes s'incurvent de plus en plus vite lorsque l'acidité du support croît.

Les trois premières courbes ont à peu près la même tangente à l'origine; la pente de cette tangente conduit à des valeurs de m qui s'écartent peu de 1,7 debye. L'équation de J. GUASTALLA s'applique comme pour l'eau distillée, avec un facteur K qui augmente avec l'acidité.

A partir de N/30 000 HCl, la valeur du moment calculée d'après la courbe paraît diminuer sensiblement, mais les valeurs du potentiel sont très petites, les erreurs relatives grandes si bien qu'il est difficile de déterminer la position de la tangente avec sûreté (*).

(*) On peut placer la tangente à l'origine par une construction géométrique (voir thèse J. GUASTALLA) qui s'applique aux courbes dont l'équation a une forme mathématique en $ax - bx^{3/2}$ ce qui est le cas.

nos moyens d'investigation ne nous permettent pas de déceler dans cette région des valeurs s'écartant de zéro. Pour des acidités plus fortes on n'observe plus que des potentiels positifs.

Dans le domaine de pH où la valeur du coefficient K peut être déterminée avec quelque précision, on voit (fig. 9) que K varie presque linéairement avec le pH.

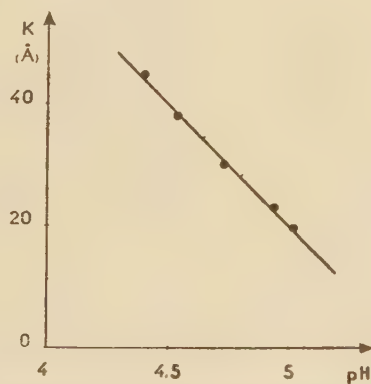


Fig. 9. — K en fonction du pH.

Il y a lieu d'insister sur le fait que les isothermes sont presque identiques pour tous les supports acides

signalés ci-dessus, tandis que les courbes de potentiel sont très différentes les unes des autres.

C. EAU ADDITIONNÉE DE KCl
OU DE KCl + HCl.

Ces supports ont été choisis de manière à permettre l'étude du potentiel de surface à pH constant

D. EAU ADDITIONNÉE DE H_2SO_4 .

Pour un même pH l'acide sulfurique paraît jouer le même rôle que l'acide chlorhydrique.

2) SUPPORTS DE pH SUPÉRIEURS A 6.

Il était intéressant, bien que le phénomène soit

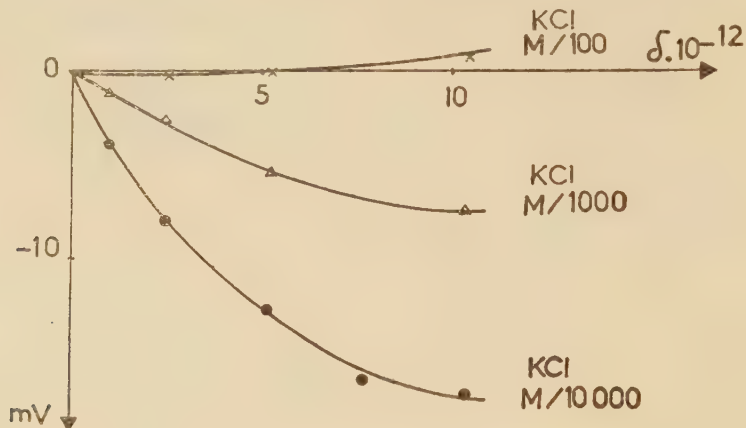


Fig. 10. — Potentiels de surface de l'acide myristique étalé sur de l'eau + KCl. pH = 5,3.

et à force ionique μ variable (fig. 10 et 11). On constate qu'à pH constant, aussi bien 5,3

encore plus complexe, d'étudier le comportement de l'acide myristique sur des tampons neutres et alcalins.

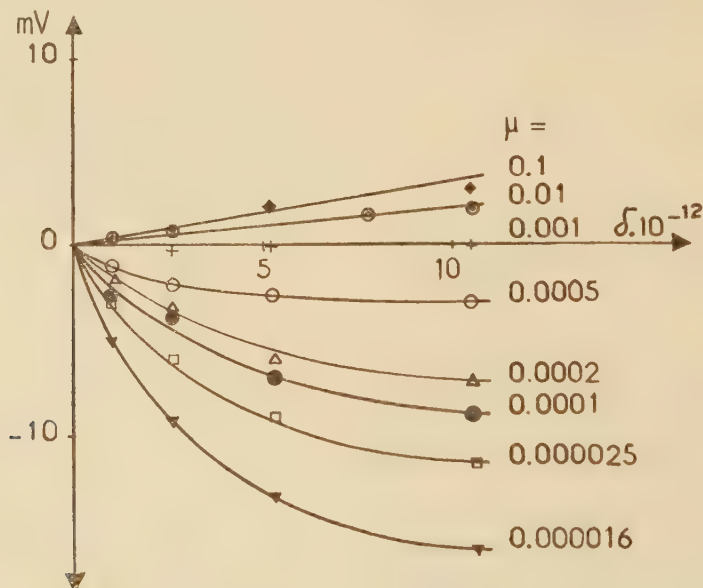


Fig. 11. — Potentiels de surface de l'acide myristique étalé sur de l'eau + KCl + HCl. pH = 4,8.

que 4,8, les courbes de potentiel s'incurvent d'autant plus vite que la force ionique croît.

Pour une même force ionique, par exemple 0,0001 et à pH variables (5,3-4,8-4) les courbes s'incurvent d'autant plus vite que le pH diminue.

Technique.

A partir de pH 6 les films d'acide myristique commencent à être solubles dans le support.

Pendant le temps nécessaire à l'évaporation du

solvant d'étalement, une partie du film passe en solution, si bien qu'au moment de la mesure du potentiel la concentration superficielle n'est plus connue. On peut cependant déterminer sa valeur en notant en même temps que le potentiel la pression du film. La connaissance de la pression permet, en se rapportant à l'isotherme, de déterminer la concentration superficielle.

Pour établir l'isotherme nous avons procédé comme L. TER MINASSIAN-SARAGA ⁽³³⁾ l'a fait pour l'acide laurique : elle a montré que la pression superficielle, pour les films assez peu concentrés et pendant les premières minutes de la désorption, diminue linéairement avec la racine carrée du temps, ce qui permet d'extrapoler la pression au temps zéro. [Il ne faut pas tenir compte des valeurs obtenues pendant la première minute (*).]

Résultats.

Nous avons étudié le comportement de l'acide myristique sur des tampons phosphates de pH 6 à pH 8,3 et sur des tampons borates de pH 8,3 à pH 10, dont les molarités étaient M/100, M/25, M/10.

1) Masses moléculaires.

La nécessité de connaître les isothermes nous a conduit à mesurer au micromanomètre la masse moléculaire de l'acide myristique étalé. Portons la valeur obtenue en fonction du pH du support (fig. 12) aux trois concentrations molaires utilisées. On constate que dans un certain domaine de pH, d'autant plus étroit que le tampon est plus concentré, la masse moléculaire est, aux erreurs d'expériences près, double de celle de l'acide myristique (450-460 au lieu de 228).

Il y a lieu de croire que dans le domaine de pH envisagé, l'unité cinétique superficielle est une association entre une molécule d'acide et une molécule de savon. Les associations savon-acide ont été signalées depuis longtemps (CHEVREUL); plus récemment, M. E. LAING ⁽²³⁾ puis M. RAISON ⁽²⁹⁾ ont cherché à mettre en évidence des associations stœchiométriques savon-acide dans les mousses; DERVICHIAN et KEPES ⁽⁸⁾ ont montré par titrages potentiométriques qu'un savon comme le laurate de

(*) Les tampons aux pH supérieurs à 6 sont difficiles à obtenir « capillairement propres » surtout lorsqu'ils sont concentrés. Un procédé de moussage, couramment employé dans le laboratoire de M. GUASTALLA, permet d'améliorer considérablement la pureté des solutions en ce qui concerne les souillures tensio-actives et ainsi de limiter les erreurs dues à leur présence.

potassium (en solution suffisamment concentrée) se rapprochait par ses propriétés du sel d'un diacide, dont les pK convergent, lorsque l'on diminue les

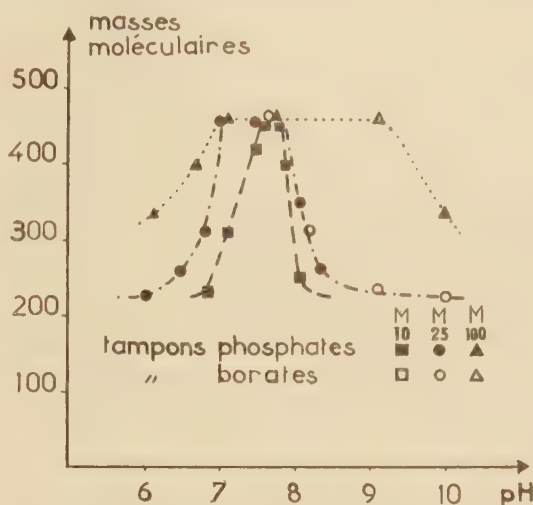


Fig. 12. — Masses moléculaires de l'acide myristique en fonction du pH des tampons d'étalement.

concentrations, vers la valeur 7,5. Le domaine de l'association observée se resserre, avec l'augmentation de concentration du tampon, autour d'un pH approximativement égal à 7,6.

2) Potentiels.

Les courbes, pour une même molarité des supports, s'abaissent d'autant plus que le pH est plus élevé, mais elles n'ont pas la même tangente à l'origine. Les valeurs du moment dipolaire, calculées à partir de ces tangentes, augmentent régulièrement en fonction du pH et se placent sensiblement sur une droite inclinée, aussi bien pour M/100 que pour M/25, mais ne dépassent pas un debye.

La forme des courbes de potentiel varie d'une façon continue avec le pH : aucune particularité ne permet de repérer les associations moléculaires observées en mesurant les pressions.

Avec des tampons M/10, les mesures deviennent très délicates. Les valeurs du potentiel sont très petites et semblent s'attarder autour de zéro avant d'augmenter en valeur absolue. Le rôle des impuretés n'est pas négligeable et les courbes ne sont établies qu'avec une assez grande incertitude.

De pH 8 environ à pH 10, les courbes établies sur tampons borates, et dans les mêmes conditions, sont sensiblement superposables, au moins au début de l'état gazeux. Les tangentes à l'origine, sont à peu près les mêmes pour M/100 et pour M/25, ce qui signifierait que le moment atteint une valeur

constante légèrement inférieure à 1. (Peut-être la molécule superficielle est-elle alors une molécule de savon.)

suggèrent l'idée d'un renversement du signe du dipôle vers pH 9,7.

FILMS GAZEUX D'ACIDE OLÉIQUE

L'acide oléique a été étudié dans les mêmes conditions que l'acide myristique. En particulier les deux corps ont été étalés à quelques minutes d'intervalle, sur le même support.

La courbe de l'acide oléique est plus incurvée que celle de l'acide myristique et le moment dipolaire est sensiblement plus élevé (2,2 debyes environ); cette valeur est conforme à celle que J. GUASTALLA avait déduite de l'isotherme de cet acide.

FILMS GAZEUX DE STÉARYLAMINE

Les films de stéarylamine étant instables sur supports acides, il a été nécessaire pour certains pH du support de procéder de la même façon qu'avec les acides gras sur supports alcalins.

La forme des isothermes relatives à l'état gazeux varie avec le pH du support; la courbe la plus basse correspond à pH 9,7 (la pression ne dépasse pas 10 millidynes/cm).

Parallèlement, les potentiels de ces films gazeux (fig. 13) sont entièrement *negatifs* aux pH supé-

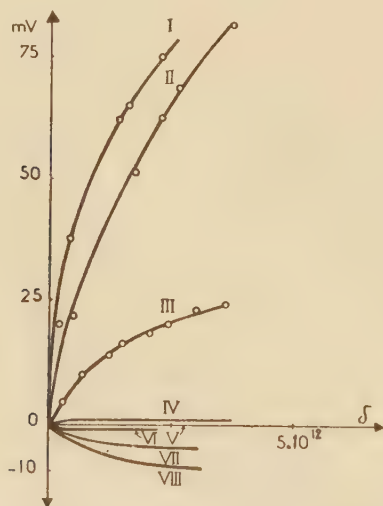


Fig. 13. — Potentiels de surface de la stéarylamine.

rieurs à 9,7, entièrement *positifs* aux pH inférieurs 9,7. Le potentiel est nul à pH 9,7. Ces courbes

II. — Étude des états condensés de l'acide myristique.

Les potentiels de surface des états condensés ont été étudiés par de nombreux auteurs. En particulier SCHULMAN et HUGHES (³¹) ont publié des courbes ($\Delta V - \delta$) pour l'acide myristique étalé sur des supports acides et alcalins et signalé que sur des supports très alcalins le potentiel du film condensé était de signe contraire à celui que l'on observait sur les solutions chlorhydriques.

Nous ne nous sommes donc proposé que de vérifier des résultats déjà connus et parfois de les compléter de manière à pouvoir construire des courbes de potentiel représentant le phénomène dans son ensemble.

Les pressions ont été mesurées avec un manomètre à suspension pendulaire convenablement blindé, auquel était adapté le dispositif de mesure des potentiels; un piston permettait de comprimer le film. On pouvait ainsi suivre simultanément les valeurs du potentiel et celles de la pression.

La figure 14 montre les résultats obtenus sur N/100 000, N/50 000, N/1 000, N/100 HCl. Alors

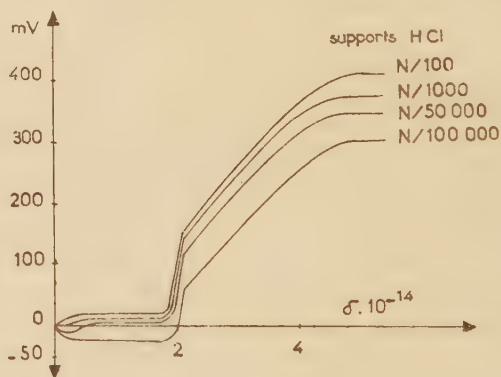


Fig. 14. — Potentiels de surface de l'acide myristique.

que les courbes correspondant à l'état gazeux diffèrent beaucoup les unes des autres, celles des états condensés (SCHULMAN l'avait signalé) sont sensiblement parallèles. A aire égale les potentiels sont d'autant plus élevés que le support est plus acide.

La grille électrode servant à mesurer le potentiel était très voisine de la surface liquide. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur la signification des paliers de potentiel observés dans ces conditions.

Nous avons constaté qu'à une densité donnée quelconque du film condensé le potentiel s'élève quand la teneur en ions H^+ augmente, et qu'il y a une relation linéaire entre le potentiel et le pH. La figure 15 représente le potentiel du film d'acide

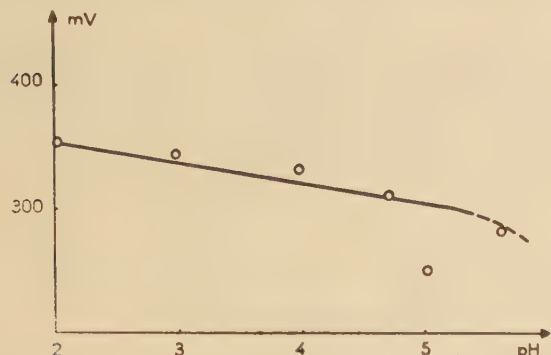


Fig. 15. — Potentiels de surface de l'acide myristique pour $\delta = 4.10^{14}$ en fonction du pH.

myristique à $25 \text{ \AA}^2$ $\delta = 4.10^{14}$ en fonction du pH; la pente représente environ -20 mV par unité de pH.

CRISP (4) et DAVIES (5) ont envisagé la formation d'une couche d'ions du type « couche de Gouy » sous des films chargés (sels d'ammonium quaternaire par exemple). La théorie les conduit à une variation de 59 mV par unité de pH; cette valeur est confirmée par leurs résultats expérimentaux.

On remarquera que les variations que nous observons sont inférieures à celles que ces auteurs indiquent. Toutefois il ne s'agit pas dans notre cas d'une couche chargée, mais, selon toute probabilité, d'une nappe de dipôles.

Sur supports alcalins nous avons vu que les potentiels de surface de l'acide myristique étaient négatifs dans l'état gazeux. Dans l'état condensé le signe du potentiel dépend du pH; sur support légèrement alcalin on observe un changement de signe du potentiel quand la densité superficielle croît, changement qui s'effectue pour des densités superficielles de plus en plus grandes lorsque le pH augmente. Le potentiel finit au delà de pH 8,5 par rester négatif même dans l'état condensé. Il semble que la molarité du support joue peu sur la valeur du pH à partir duquel le potentiel reste négatif dans toute l'étendue des densités superficielles.

* * *

TENTATIVES D'INTERPRÉTATION

Les points que l'on voudrait pouvoir expliquer sont essentiellement les suivants :

a) le changement de signe du potentiel qu'on observe, sur supports très faiblement acides, lorsqu'on passe du film gazeux au film condensé;

b) la forme mathématique de la courbe $\Delta V - \delta$ dans l'état gazeux (sur les mêmes supports);

c) le rôle des ions du support;

d) le fait que, dans un domaine de pH assez étendu, l'isotherme ne change pratiquement pas alors que les courbes des potentiels varient beaucoup avec le pH du support.

Disons tout de suite que nous n'avons pour aucun de ces points d'explication à proposer qui paraisse absolument satisfaisante et nous nous bornerons à indiquer les difficultés rencontrées dans les tentatives d'interprétation des deux premiers points.

ISEMURA (20) pour expliquer les potentiels de signe inversé qu'il observe aux grandes dilutions sur les films d'acides gras adsorbés à partir de solutions dans l'eau pure (*), suppose que la molécule dans le film gazeux est *ionisée* (c'est-à-dire que son dipôle est, en quelque sorte, relâché); le moment du couple d'ions ainsi formé serait de signe opposé au moment de la molécule entière. L'ionisation diminuerait lorsque la densité superficielle croîtrait (d'où le changement de signe), et aussi, bien entendu, lorsque l'acidité de la solution croîtrait (d'où la diminution des valeurs négatives du potentiel liée à l'augmentation de l'acidité).

Ainsi cette interprétation paraît rendre compte, au moins qualitativement, des faits essentiels donnés par l'expérience. Il nous est néanmoins bien difficile de l'accepter, car il est probable que les films d'acide gras, concentrés ou dilués, sont constitués par des molécules entières, lors même que la solution sous-jacente est *très faiblement acide* (par exemple HCl N/100 000, solution de pH 5, supérieur au pK des acides gras saturés).

En effet, si l'on étudie les pressions superficielles d'un acide gras étalé sur une série de solutions chlorhydriques dont le pH varie de 1 ou 2 à 5, on obtient des isothermes parfaitement identiques entre elles (voir thèse de J. GUASTALLA, en ce qui concerne les films condensés; nous l'avons nous-même vérifié pour les films gazeux d'acide myristique). Comme selon toute probabilité le film, même très dilué, est constitué par des molécules entières lorsque le pH du support est 1 ou 2, il est bien probable qu'il est encore constitué par des molécules entières à pH 5, car le moindre *relâchement des dipôles modifierait les interactions entre les molécules du film et changerait la forme des isothermes*.

Les molécules dissociées doivent être incomparablement plus instables en surface que les molécules

(*) Nous verrons (v) que le problème est le même pour les films d'adsorption et les films étalés.

entières, ce qui entraîne que les molécules entières d'un acide gras partiellement dissocié en solution sont pratiquement seules à participer à l'équilibre d'adsorption, ce qui est très correctement vérifié par l'expérience (L. TERMINASSIAN-SARAGA, G. LANGLOIS). (Nous aurons à utiliser cette propriété par la suite.)

En fin de compte, nous avons plusieurs raisons de croire qu'un film d'acide gras, concentré ou dilué, est constitué de molécules entières même à pH 4 ou 5 (ce qui pourrait s'expliquer par une faible valeur de la constante diélectrique de l'eau au voisinage immédiat de sa surface libre) (*). C'est pourquoi nous n'avons pas retenu l'hypothèse à laquelle ISEMURA s'est arrêté.

On peut être tenté d'accepter provisoirement, à titre d'hypothèse de travail, l'interprétation proposée par J. GUASTALLA, malgré les bases assez fragiles sur laquelle elle repose: cette interprétation rend compte *qualitativement* du fait essentiel (la possibilité d'un changement de signe du potentiel de surface), et elle aboutit à une relation qui représente *quantitativement*, d'une façon très correcte, le potentiel de surface du film gazeux (dans l'ensemble du domaine gazeux ou dans une partie au moins de ce domaine).

Supposons, avec J. GUASTALLA, que des molécules d'eau, ou des paires d'ions, situées sensiblement dans le plan horizontal des dipôles du film, se réorganisent ou se réorientent dans le champ vertical produit par les dipôles du film. Si les dipôles du film sont très éloignés les uns des autres, il y a de vastes espaces où le sens des lignes de force est tel que les molécules d'eau ou les paires d'ions vont tendre à s'orienter *en sens inverse* des dipôles du film. D'après J. GUASTALLA, la composante verticale E du champ produit par les dipôles du film, en un point où se trouve l'un de ces dipôles, est de la forme $E = A m/l^3$ (**). Si l'on attache son attention à une molécule d'eau placée dans le champ du film à une distance donnée d'un dipôle du film, le champ vertical auquel cette molécule d'eau est soumise varie, lorsqu'on comprime le film, très sensiblement comme varie $E = A m/l^3$. Ecrivons qu'en moyenne le moment vertical d'une molécule d'eau ou d'une

paire d'ions varie proportionnellement au champ du film :

$$\Delta\mu = K_1 \frac{m}{l^3}$$

soit par cm^2

$$\Delta M = K \frac{m}{l^3}.$$

La somme du potentiel de passage de la nappe de dipôles du film et de la variation de potentiel de passage des molécules d'eau ou des paires d'ions de la zone superficielle prendrait la forme :

$$\Delta V = 4\pi m \left(\frac{1}{l^2} - \frac{K}{l^3} \right)$$

ou (en fonction de la densité superficielle δ) :

$$\Delta V = 4\pi m (\delta - K\delta^{3/2}).$$

L'interprétation de J. GUASTALLA a reçu des critiques. La plus grave est sans doute la suivante : l'explication du changement de signe du potentiel proposée par J. GUASTALLA ne serait pas valable, car on ne saurait concevoir que le potentiel de passage d'une nappe de dipôles soit modifié par une autre nappe de dipôles d'une quantité supérieure à la valeur même du potentiel de la nappe perturbatrice.

Quoi qu'il en soit, examinons dans quelle mesure la relation de J. GUASTALLA, justifiée ou non, pourrait servir à représenter, comme une relation empirique, le phénomène dans son ensemble.

Cette relation, vérifiée quantitativement dans tout le domaine gazeux pour le film d'acide myristique étalé sur l'eau pure ou des solutions chlorhydriques extrêmement diluées, ne l'est pas dans le domaine du film condensé. Le changement de signe prévu par la relation a bien lieu, mais la courbe expérimentale $\Delta V - \delta$ dans le domaine du film condensé monte beaucoup moins vite que la courbe construite à partir de la relation (l'identification ayant été faite sur le film gazeux).

Nous avons cherché d'une façon semi-empirique à ajouter un terme supplémentaire en vue d'améliorer la concordance de la relation avec les faits expérimentaux (par exemple en tenant compte du fait que la place laissée aux molécules superficielles de l'eau entre les molécules du film diminuait quand la densité superficielle du film augmentait). Nous n'avons pas trouvé actuellement de terme correctif satisfaisant.

(*) Voir aussi les travaux de HAVINGA (19) sur le pH superficiel.

(**) $l^2 = \frac{1}{\delta}$: aire moléculaire moyenne.

CHAPITRE IV

Etude des régions de transition.

I. — PALIER DE VAPORISATION

Ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, la courbe de compression de l'acide myristique présente un long palier de vaporisation qui s'étend depuis une aire superficielle de $900 \text{ \AA}^2$ environ jusqu'au point de vaporisation ou « point de Devaux », situé à $45 \text{ \AA}^2$ environ (vers 20°C). Ces valeurs dépendent de la température et aussi de la nature du support liquide.

Ce palier correspond à un changement d'état physique, mais la gravitation ne jouant pas, les deux phases en présence restent plus ou moins finement mêlées.

Tandis que GUYOT ne mentionne aucune discontinuité d'effet électrique dans ce domaine, d'autres auteurs (¹⁸, ², ⁶) signalent une grande instabilité du potentiel à la fois dans le temps et dans l'espace; les valeurs du potentiel changeraient d'un point à un autre ou d'un instant à l'autre d'une centaine de millivolts. Ces auteurs attribuent ces variations à la présence passagère sous l'électrode d'îlots macroscopiques de phase condensée, qui élèvent momentanément le potentiel. HARKINS (¹⁸) et ADAM (²) tentent même, en déplaçant horizontalement une petite électrode au-dessus de la surface, d'établir des « leviers cartographiques » du film.

Au cours de mesures faites sur l'acide myristique le long du palier de vaporisation, nous nous sommes aperçu que la distance de la grille de l'électrode ionisante à la surface liquide, avait une grosse influence sur les valeurs du potentiel mesuré à l'équi-

libre, pour des aires supérieures à celle du point de DEVAUX.

Lorsque la grille est très près de la surface (2 mm environ), on observe une chute brusque du potentiel lorsque, en détendant légèrement le film, on fait passer celui-ci de l'état liquide à un point du palier de vaporisation. La valeur mesurée lorsque le potentiel s'est stabilisé, à peu près constante tout au long du palier, est celle qui correspond à la valeur trouvée pour l'état gazeux au point de condensation. La courbe qui représente en fonction des aires moléculaires les potentiels mesurés à l'équilibre dans ces conditions (fig. 16, 3) met cette particularité en évidence.

Si, au contraire, on écarte la grille à 15 mm de la surface liquide, la valeur du potentiel, lorsqu'on le mesure après détente au-delà du point de DEVAUX, diminue moins vite dans le temps et se stabilise à des valeurs plus élevées; la courbe des valeurs d'équilibre (fig. 16, 2) est plus arrondie que dans le cas précédent; elle rejoint plus progressivement la valeur du potentiel de l'état gazeux.

Cette perturbation apportée au film par l'électrode peut être mise en évidence d'une manière spectaculaire. On laisse l'électrode quelques minutes aussi près que possible au-dessus du film, à une place donnée; la valeur du potentiel baisse puis se fixe. Si l'on place alors l'électrode au-dessus d'une autre région du film, on retrouve une valeur élevée qui baisse rapidement. Si l'on revient à la première position on retrouve à peu près la valeur abaissée obtenue précédemment à cet endroit. Il semble que

l'électrode ait chassé les molécules de la phase condensée, en laissant subsister celles de la phase vapeur, et qu'il faille un temps assez long pour que l'équilibre initial se rétablisse. On peut ainsi préparer sur la surface deux ou trois emplacements à poten-

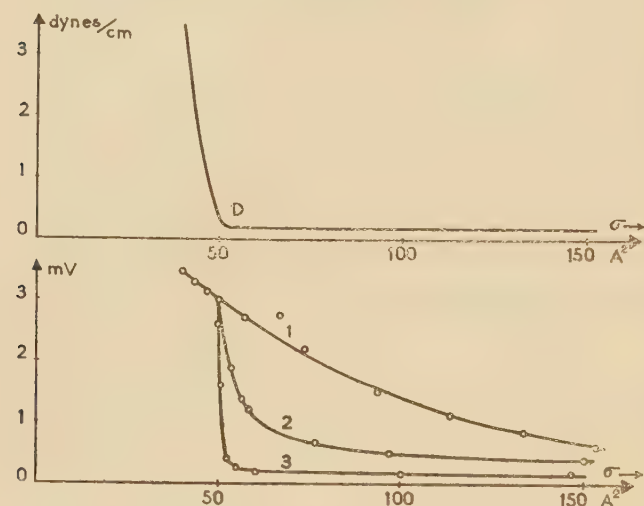


Fig. 16. — Acide myristique étalé sur N/100 HCl.
1, électrode pivotante; 2, électrode à 15 mm de la surface;
3, électrode à 2 mm de la surface.

tiels bas séparés par des régions à potentiels élevés. Les différences demandent une dizaine de minutes pour s'effacer lorsque l'électrode est écartée; ce qui joue alors c'est la pression partielle des agglomérats moléculaires, pression extrêmement faible même si ces agglomérats ne contiennent que quelques milliers de molécules. *Cette répartition peut être entièrement perturbée par les moindres courants d'air ou de convection dans le liquide.*

Nous avons vérifié qu'on n'observait pas ce phénomène dans le cas d'un film homogène, condensé ou gazeux.

A. — Étude de la perturbation.

Nous avons été conduit à nous demander si les perturbations signalées étaient provoquées par la grille ou par le polonium.

Nous avons donc disposé la grille et la source radioactive sur des supports indépendants, mobiles et bien isolés de manière à pouvoir laisser soit la grille, soit le polonium au voisinage du film, et de ne les superposer qu'au moment de la mesure.

L'étude a été faite sur une solution d'HCl N/100 pour des densités superficielles de 0,005 et 0,01 molécules par Å².

Si la grille reste seule très près de la surface pendant un temps donné, cinq minutes par exemple, les valeurs du potentiel lues au moment où l'on

approche le polonium sont voisines de +10 millivolts (valeur du potentiel au point de condensation). Si c'est le polonium seul qui reste au-dessus de la surface, les valeurs du potentiel lues aussi après cinq minutes sont dispersées et beaucoup plus élevées.

Il semble donc bien que *la perturbation soit liée à la présence de la grille*; il faut essayer d'éviter cette perturbation si l'on veut avoir des résultats corrects.

B. — Dispositifs de mesure.

a) En écartant la grille quelques minutes pendant que le film tend à prendre sa répartition d'équilibre et en ne la présentant au-dessus du film qu'un bref instant, au moment de la mesure, on obtient cette fois une courbe ($\Delta V - \sigma$) montrant un raccordement encore plus progressif entre l'état liquide et l'état gazeux (fig. 16, 1) ce qui pourrait faire supposer qu'il n'y a pas de discontinuité de potentiel au point de DEVAUX.

b) On pouvait penser qu'une grille aussi grande que la surface du film et placée bien horizontalement au-dessus de lui, ne risquerait pas d'amener d'hétérogénéité dans la répartition des phases. Nous avons donc remplacé la petite grille par une grande grille en argent (15×11 cm²). La préparation de polonium, placée sur un support indépendant, pouvait être déplacée horizontalement. Elle irradiait, à travers la grille une région du film que l'on réduisait en diaphragmant les rayons α , à une

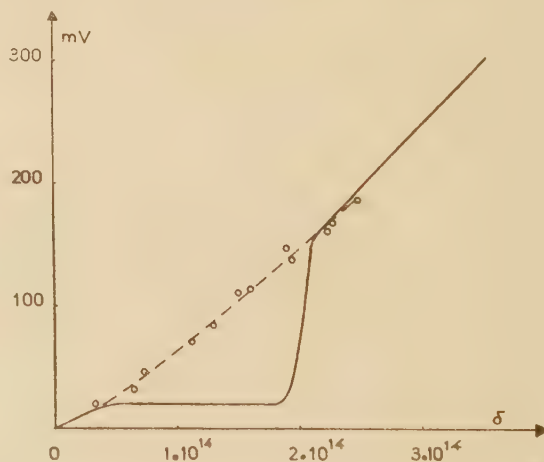


Fig. 17. — Palier de vaporisation de l'acide myristique étalé sur N/100 HCl.

— petite grille près de la surface.
o grille aussi grande que la surface.

aire d'1 cm² environ (si on la réduisait davantage on observait des fluctuations dans les indications

du galvanomètre); la mesure du potentiel ne concerne alors que la région irradiée.

La figure 17 montre que si l'on porte les valeurs du potentiel ainsi obtenues (la grille étant parfaitement horizontale) en fonction de la densité superficielle, les points se placent assez sensiblement sur une droite qui prolonge sans discontinuité apparente la portion rectiligne de la courbe correspondant à l'état liquide.

Ces résultats confirment et précisent ceux qui ont été obtenus en écartant la grille.

Il est à signaler qu'il faut attendre environ 20 minutes ou davantage avant d'obtenir une valeur stable du potentiel.

Avec ce dispositif nous avons pu aussi explorer le potentiel le long de la surface. On ne déplace que le polonium, ce qui, nous l'avons montré, ne risque pas de perturber le phénomène.

La courbe obtenue après une attente suffisante (une heure environ) avec un film dans le domaine de vaporisation (ΔV fonction de l'abscisse de la source), présente les mêmes irrégularités que la courbe obtenue avec un film condensé; les irrégularités sont donc propres à la grille. Il semble bien que le potentiel du film sur le palier soit *aussi constant, tout le long de la surface, que celui du film condensé*.

Nous avons choisi des aires superficielles de $150 \text{ \AA}^2$ et de $100 \text{ \AA}^2$, valeurs pour lesquelles ADAM signale de grosses fluctuations de potentiel (100 à 150 millivolts).

Lorsque les mesures sont faites immédiatement après étalement, on observe en effet de grandes variations de potentiel; les formes des deux courbes sont très différentes; mais si l'on attend assez longtemps, une heure environ, avant de faire la mesure, la *forme* de la courbe correspondant au film hétérogène tend à se confondre avec celle de la courbe correspondant au film condensé. Même après une attente moins longue, nous n'avons jamais observé les grandes irrégularités signalées par les auteurs, bien qu'en fait nous utilisions des faisceaux de rayons α irradiant de plus petites portions de la surface.

Remarque.

L'inclinaison de la grille par rapport à la surface du film change la répartition des phases. Du côté où la grille est la plus proche de l'eau, le potentiel est voisin de celui de l'état gazeux; de l'autre il se rapproche de celui de l'état condensé. Le phénomène s'inverse lentement lorsque l'on inverse l'inclinaison de la grille. Il est d'autant plus marqué que la grille est plus inclinée, mais il n'a pas lieu si le film est primitivement homogène (par exemple dans l'état liquide).

En conclusion, nous n'avons trouvé d'instabilité de potentiel ni dans le temps (à condition d'avoir attendu l'équilibre), ni dans l'espace, ce qui semble bien prouver, que, si l'on a donné au film le temps d'atteindre son équilibre de structure, il n'existe pas d'îlots dont la dimension soit de l'ordre du cm^2 .

J. GUASTALLA avait signalé ⁽¹³⁾ qu'on pouvait expliquer la forme imparfaite de certains paliers de vaporisation en admettant la présence d'un grand nombre de très petits agglomérats (contenant quelques centaines ou quelques milliers de molécules par exemple) dont la pression partielle s'ajouterait à celle de la « vapeur saturante » superficielle. Nos observations tendent à remettre en question les expériences qui avaient permis de conclure au caractère macroscopique des agglomérats et lèvent certaines objections qui pouvaient être faites à la façon de voir de J. GUASTALLA. Mais il serait intéressant d'étudier ultérieurement d'autres paliers de vaporisation moins parfaits que celui de l'acide myristique.

D. — Interprétation.

Peut-être pourrait-on envisager d'interpréter les particularités que nous avons observées de la façon suivante.

Rappelons que si l'opposition est réalisée pour l'eau pure le champ électrique est nul entre A, point situé immédiatement sous la face inférieure de l'électrode de mesure, et B, point situé dans

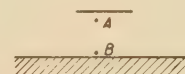


Fig. 18,1.

l'air juste au-dessus de l'eau, on a alors (fig. 18,1):

$$V_A = V_B.$$

Lorsque la surface est couverte d'un film condensé *homogène* (par exemple d'acide myristique), pour réaliser l'opposition, il faut amener la grille à un potentiel positif (par rapport au précédent)

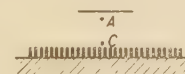


Fig. 18,2.

pour que C, point situé immédiatement au-dessus du film, soit au même potentiel que A (fig. 18,2).

Si l'on a un film condensé rompu en agglomérats séparés par de l'eau pure ou par des molécules très peu denses (fig. 18,3) — la contribution de ces

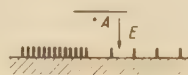


Fig. 18,3.

molécules ne changeant pas grand chose au potentiel de l'eau pure — l'opposition se fera en portant la grille à un potentiel *positif* intermédiaire entre les potentiels d'opposition relatifs à l'eau et au film condensé, potentiel correspondant à la valeur moyenne des potentiels du film hétérogène. Dans ces conditions le champ entre la grille et les plages d'eau pure (ou de vapeur saturante) est orienté $\pm$. Remarquons que les agglomérats peuvent être considérés comme des dipôles orientés $\pm$. Au voisinage des bords de la grille électrode il y a un gradient de champ; la composante verticale devient de plus en plus petite lorsqu'on s'écarte de l'électrode et les agglomérats qui se trouvent dans le gradient de champ tendent à se déplacer vers l'extérieur.

On pourrait essayer de traiter le problème par le calcul de la façon suivante. Soit E le champ électrique vertical entre la grille et la surface de l'eau pure, soit M le moment vertical moyen d'un agglomérat; l'énergie potentielle W_{pot} de cet agglomérat dans le champ est ME .

Si les densités superficielles des agglomérats, à l'équilibre, sont respectivement δ_1 sous l'électrode et δ_2 en dehors de l'électrode, on doit avoir entre ces densités (comme s'il s'agissait d'un coefficient de partage) la relation approximative :

$$kT \ln \frac{\delta_2}{\delta_1} = W_{\text{pot}} = ME.$$

La densité δ_1 peut être extrêmement faible par

rapport à δ_2 si l'énergie potentielle ME est élevée, ce qui suppose un champ assez intense sous l'électrode et un nombre considérable de molécules par agglomérat. Avec les intensités courantes du champ sous l'électrode, l'effet est pratiquement nul sur les molécules isolées, dont le moment est trop faible (ME est alors extrêmement petit par rapport à kT).

Des expériences, actuellement en cours, sont faites en vue de confirmer ou d'infirmer cette manière de voir. Elles pourront conduire, le cas échéant, à la détermination du nombre moyen des molécules qui constituent les agglomérats.

* * *

II. — TRANSITION ENTRE LES DEUX PHASES LIQUIDES

Nous avons cherché à savoir si au changement d'état liquide-serré liquide-lâche, qui se manifeste sur la courbe des pressions par une cassure et un embryon de palier, correspondrait au changement d'allure de la courbe des potentiels; certains auteurs signalent en effet en ce point un accident.

Nous avons observé que si l'on place l'électrode assez loin de la surface liquide, la courbe des potentiels est continue et ne reflète pas le changement d'état indiqué par la courbe des pressions.

Les motifs pour lesquels la courbe des potentiels présente en ce point un accident si l'on opère sans précautions particulières seraient à rapprocher de ceux qui provoquent des irrégularités de potentiel le long du palier de vaporisation.

CHAPITRE V

Potentiels de surface des films d'acide laurique obtenus par étalement et par adsorption.

Les potentiels de surface des films d'adsorption ont été étudiés par de nombreux auteurs; en particulier DERVICHIAN (7) a montré que les courbes pressions-potentiels étaient sensiblement les mêmes pour les films adsorbés d'acides saturés solubles et pour les films étalés d'un acide saturé très peu soluble (C_{12}).

En ce qui nous concerne, nous nous sommes proposé surtout d'étudier, à son début, la cinétique de l'adsorption de solutions très diluées; la mesure des potentiels de surface est un moyen de remplacer la mesure presque impossible de pressions superficielles très faibles en cours d'évolution rapide. L'acide laurique, acide saturé à 12 atomes de carbone, se prête bien à cette étude. En effet il est légèrement soluble dans l'eau acidulée (1,3 mg par litre dans N/100 HCl, à 21° C) et ses solutions donnent naissance à des films d'adsorption. Par ailleurs, il forme par étalement des films, assez peu stables il est vrai, mais susceptibles d'être étudiés par des techniques appropriées. Ce corps permet donc de comparer expérimentalement les couches d'adsorption et les couches d'étalement.

KENRICK (22), FRUMKIN (9), POSNER et ALEXANDER (27), ADDISON et LITHERLAND (3) ont mesuré les potentiels des couches d'adsorption de différents corps par des méthodes instantanées (jet ou écoulement), mais l'adsorption risque alors d'être perturbée par le mouvement du liquide. DERVICHIAN (7) a étudié les potentiels des couches d'adsorption en cours d'évolution et à l'équilibre, pour divers corps, et en particulier pour des acides gras.

Nous nous sommes proposé, d'une part, de vérifier *sur un même corps* (acide laurique) que les films

d'étalement et les films d'adsorption, qui ont le même comportement en ce qui concerne les pressions superficielles, l'ont aussi en ce qui concerne les potentiels; d'autre part d'étudier le potentiel des films gazeux dans les premières secondes de l'adsorption, dans l'intention d'en tirer des renseignements sur la cinétique d'adsorption.

SOLUTIONS ET SUPPORTS

Pour étudier les potentiels dans le domaine gazeux, il faut d'une part que le potentiel négatif ne soit pas trop petit en valeur absolue, ce qui conduirait à adopter de préférence comme support de l'eau très faiblement acidulée, d'autre part que le film d'étalement ne soit pas trop soluble, ce qui conduirait plutôt à choisir N/100 HCl. Il y a donc lieu d'adopter un moyen terme. Sur N/50 000 HCl le potentiel négatif est encore mesurable (la plus grande valeur négative est —15 mv environ) et le film d'étalement est encore assez stable pour pouvoir être étudié; aussi avons-nous adopté HCl N/50 000 comme support des films d'étalement et comme solvant pour l'étude de l'adsorption.

I. — Films étalés.

Comme les films étalés de l'acide laurique sont assez instables, il est nécessaire de procéder de la

même façon que pour l'acide myristique sur supports alcalins. Il faut alors commencer par construire l'isotherme de manière à pouvoir faire ensuite correspondre les potentiels aux pressions.

ISOTHERME.

Il y avait lieu de contrôler l'identité de l'isotherme établie sur N/50 000 HCl et de l'isotherme sur HCl N/100 étudiée précédemment par L. TER MINASSIAN — SARAGA ⁽³³⁾.

Nous avons utilisé les mêmes appareils et les mêmes extrapolations que L. TER MINASSIAN : micromanomètre et extrapolation en $P - \sqrt{t}$ dans le domaine gazeux, manomètre et extrapolation en $\log P - \sqrt{t}$ pour les films condensés. Les mêmes précautions d'étalement ont été prises. Les isothermes diffèrent assez peu. Les écarts à la loi de MARIOTTE sont un peu moins marqués pour N/50 000 HCl que pour N/100 HCl (fig. 19).

Nous ne nous sommes pas attaché à l'étude du

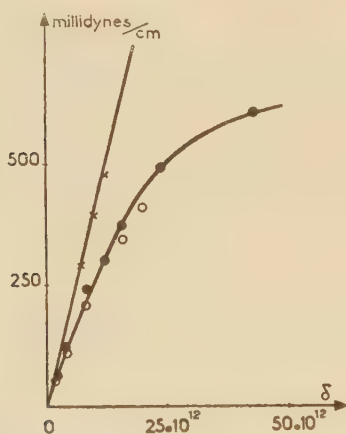


Fig. 19. — Isotherme de l'acide laurique.
Supports : o N/100 HCl, • N/50 000 HCl

palier de vaporisation légèrement incliné, étude particulièrement difficile et qui n'aurait pu nous servir pour les potentiels dont les valeurs sont difficilement reproductibles dans cette région.

POTENTIELS.

Pour un film étalé (en cours de désorption) on note au même instant le potentiel et la pression correspondante. La connaissance de la pression permet, si l'on se rapporte à l'isotherme, de connaître la densité superficielle δ . On construit alors $(V - \delta)$ (*) (fig. 20 points noirs).

* Pour simplifier l'écriture nous remplacerons dans ce chapitre ΔV par V .

On retrouve le changement de signe observé pour l'acide myristique. Le moment apparent est ici sensiblement plus petit (1,1 à 1,2 debye) mais de même sens. Dans l'état gazeux et pour ce support la valeur minimum du potentiel est voisine de -14 mV.

On peut procéder d'une façon différente pour établir la courbe $V - \delta$. A l'extrême limite des dilu

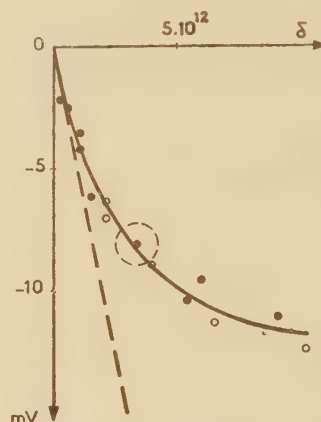


Fig. 20. — Potentiels de surface de film d'acide laurique étalé sur N/50 000 HCl.

• correspondance $p - \delta$. o extrapolation $V - \sqrt{t}$

tions, le potentiel, comme la pression, est proportionnel à la densité superficielle; l'extrapolation proposée par L. TER MINASSIAN pour les pressions doit être valable pour les potentiels. Sans s'occuper de la pression on porte V en fonction de $\sqrt{t}$ et l'on extrapole au temps zéro. On obtient ainsi le potentiel correspondant à la quantité étalée, les points (fig. 20 o) se placent correctement sur la courbe $(V - \delta)$ établie par l'intermédiaire des pressions.

Pour l'état condensé nous avons comparé les valeurs du potentiel, décroissantes dans le temps, qu'on mesure pendant la désorption du film (suivie pendant environ 2 heures), et celles qu'on obtient en détendant assez rapidement le film. La correspondance pression-potential est la même dans les deux cas; les courbes $(V - \delta)$ sont superposables, ce qui semble bien indiquer que les quantités d'acide laurique déjà désorbées ne jouent aucun rôle dans la valeur du potentiel de surface.

II. — Films adsorbés à l'équilibre.

1) COURBES D'ADSORPTION.

Les tensions superficielles des solutions d'acide laurique dissous dans N/50 000 HCl, ont été mesurées à l'équilibre avec un tensiomètre à fil de torsion qui permet d'évaluer le 1/10 de dyne/cm. Les

résultats vérifient très correctement l'hypothèse émise par L. TER MINASSIAN et qui a fait l'objet d'un récent travail de G. LANGLOIS, selon laquelle seules les molécules non dissociées seraient capables de s'adsorber.

En effet nous avons constaté que pour obtenir à l'équilibre un abaissement de tension superficielle donné, il faut partir de solutions deux fois plus concentrées dans le cas des solutions faites dans N/50 000 HCl que dans le cas des solutions faites dans N/100 HCl. Or pH 4,7 correspond à peu de chose près au pH de demi-dissociation de l'acide laurique (alors qu'à pH 2 la dissociation est pratiquement nulle). La concentration en molécules entières à pH 4,7 serait à peu près la moitié de la concentration totale ($pK \approx 4,75$).

La figure 21 montre que l'on peut passer de la courbe d'adsorption sur N/50 000 HCl à la courbe

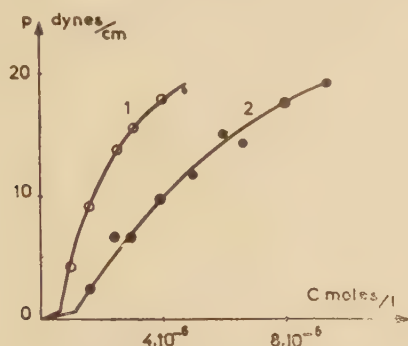


Fig. 21. — Courbes d'adsorption de l'acide laurique.
1) N/100 HCl. 2) N/50 000 HCl.

sur N/100 HCl par une simple transformation proportionnelle des abscisses. Nous avons admis, en première approximation, que cette propriété vérifiée dans le domaine des fortes concentrations se retrouvait aussi dans le cas des films d'adsorption à l'état gazeux, ce qui nous a permis d'utiliser pour ce domaine des résultats antérieurs de M^{me} L. GUASTALLA ⁽¹⁵⁾.

2) MESURE DES POTENTIELS D'ÉQUILIBRE.

On suit en fonction du temps la variation du potentiel de la solution en cours d'adsorption. Lorsqu'il ne varie plus, la valeur atteinte est prise comme valeur d'équilibre. Cet équilibre demande le plus souvent plusieurs heures pour s'établir.

Pour éviter les erreurs dues à une dérive éventuelle de l'appareil ou à une humidification de l'électrode, le potentiel de l'eau doit être mesuré immédiatement après celui du film à l'équilibre. Pour ce faire on racle rapidement la surface de l'eau.

Lorsque la solution est faiblement concentrée, 0,03 à 0,3 mg/l, on a le temps (nous étudierons ce

cas en détail plus loin) de noter les valeurs prises par le potentiel pendant le début de l'adsorption et d'en déduire par une extrapolation appropriée la valeur du potentiel de l'eau.

Lorsque la solution est assez concentrée, plus de 0,3 mg/l, le potentiel atteint presque immédiatement la valeur du palier (-14 mV pour N/50 000 HCl) et s'y attarde avant de remonter; ce potentiel est donc facile à connaître avec précision, et l'on passe à la valeur du potentiel de l'eau en ajoutant 14 mV.

La courbe V—C (fig. 22) montre les valeurs obtenues à l'équilibre pour un certain nombre de

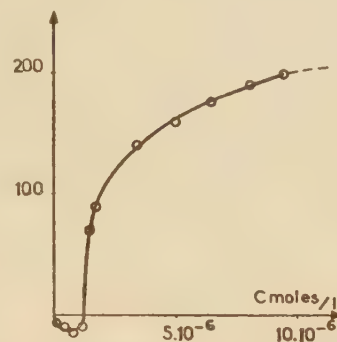


Fig. 22. — Acide laurique. Potentiels de surface de films adsorbés à partir de solutions dans N/50 000 HCl (mesures faites à l'équilibre).

concentrations. On remarque une montée brusque du potentiel lorsque la concentration des solutions passe de 0,24 à 0,3 mg/l. Cette montée brusque qui a presque le caractère d'une discontinuité illustre bien le fait qu'un film d'adsorption à l'équilibre ne peut pas être constitué par la juxtaposition de deux phases superficielles en équilibre l'une avec l'autre (palier de vaporisation), sauf pour une concentration bien déterminée de la solution. Pour une solution de 0,24 mg/l on obtient à l'équilibre un film gazeux; pour une solution de 0,3 mg/l on a toujours à l'équilibre un film condensé. L. GUASTALLA avait observé le changement d'état du film, lors de son étude sur les tensions superficielles des solutions très diluées d'acide laurique dans N/100 HCl, pour une concentration voisine de 0,12 mg/l. Le fait que nous trouvions ce phénomène à une concentration sensiblement double pour les solutions dans N/50 000 HCl est tout à fait conforme à ce que nous pouvions prévoir, et confirme l'idée que seules les molécules non dissociées s'adsorbent.

Il y a lieu de signaler que les valeurs du potentiel que nous indiquons pour l'état gazeux doivent plutôt être considérées comme des renseignements qualitatifs; bien que dans ce cas l'équilibre soit atteint relativement vite, les mesures sont très délicates. Les solutions étant très peu concentrées,

la moindre trace d'impureté risque de perturber les résultats; l'erreur relative devient très grande, les potentiels mesurés étant inférieurs en valeur absolue à 14 mV.

3) COMPARAISON DES FILMS ÉTALÉS ET ADSORBÉS.

Pour une concentration donnée, la valeur de la tension superficielle d'équilibre permet de connaître la densité superficielle. Rappelons qu'à l'aide de la relation de GIBBS on peut construire à partir de la courbe d'adsorption une isotherme calculée qui se trouve en bon accord avec l'isotherme expérimentale d'étalement (L. TER MINASSIAN). On peut alors porter le potentiel en fonction de la densité superficielle calculée à partir de la courbe d'adsorption, et construire la courbe ($V-\delta$). Les figures 23 et 24 (points o) montrent qu'elle est à

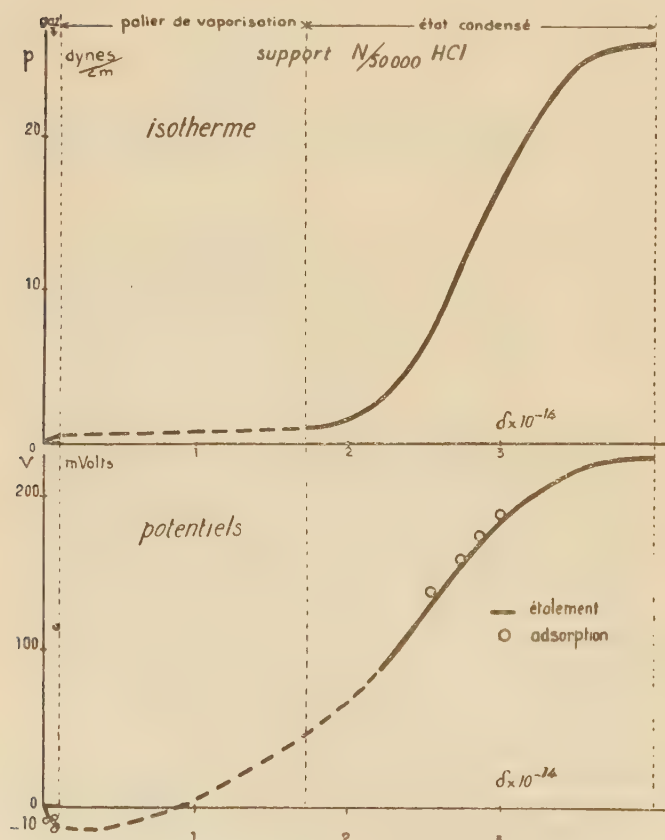


Fig. 23. — Acide laurique. Pressions et potentiels.

peu près superposable à la courbe ($V-\delta$) obtenue par étalement, ce qui prouve qu'en ce qui concerne

le potentiel les films adsorbés et étalés ont bien les mêmes propriétés.

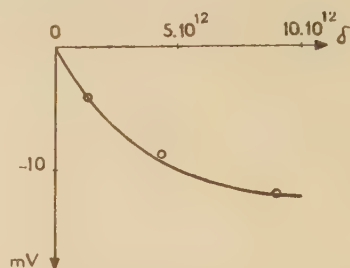


Fig. 24. — Acide laurique. (N/50 000 HCl): o adsorption — étalement.

III. — Films en cours d'adsorption.

Les potentiels sont mesurés en fonction du temps. Le temps zéro est l'instant où l'on racle la surface.

RÉSULTATS.

1) Solutions de grande concentration (0,5 à 1,5 mg/l).

Nous avons déjà signalé que le phénomène est extrêmement rapide pendant les premières secondes de l'adsorption, et qu'il est difficile de noter les valeurs du potentiel avec précision. En particulier il reste une certaine incertitude au sujet de la valeur à prendre pour zéro; avec les solutions très concentrées le racleage ne permet d'obtenir une surface

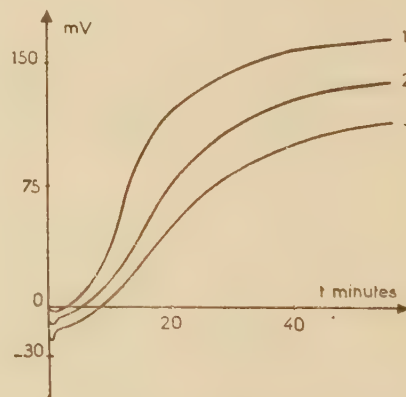


Fig. 25. — Acide laurique. Potentiels de surface en fonction du temps.

- 1) N/10 000 HCl. C = 1 mg/l
- 2) N/50 000 HCl. C = 0,9 mg/l
- 3) N/100 000 HCl. C = 1 mg/l.

propre que pendant un temps très bref; l'imprécision sur le zéro peut être de 5 ou 6 mV. Il est pré-

INTERPRÉTATION

féralable, quand on le peut, de procéder comme on l'a indiqué ci-dessus, en se référant à la valeur minimum du potentiel, stable pendant quelque temps (— 14 mV sur N/50 000 HCl).

Les courbes de la figure 25 représentent le potentiel en fonction du temps ($V-t$); on observe, comme pour les films étalés, un changement de signe, et comme pour l'acide myristique un déplacement des courbes vers le haut quand l'acidité de la solution croît.

2) Solution de moyennes et de faibles concentrations (0,5 à 0,03 mg/l).

Elles permettent de mieux étudier le début de l'adsorption. La valeur du potentiel de l'eau prise par raclage de la surface diffère très peu (1 à 2 mV) de celle que l'on obtient en plaçant l'électrode, grâce à une translation au-dessus de la surface du solvant pur. On a pu, en appliquant des considérations théoriques, comme nous le verrons plus loin, diminuer la petite incertitude qui subsistait sur la valeur du zéro.

Les courbes $V-t$ ont été établies avec des solutions de concentrations 0,05, 0,1, 0,15, 0,18 mg/l dans N/50 000 HCl. Le potentiel, suivi pendant

L'interprétation que nous proposons, relative seulement au *début* de l'adsorption de solutions très diluées, est en quelque sorte une transposition des idées que L. TER MINASSIAN⁽³³⁾ a proposées au sujet de la désorption. En ce qui concerne l'adsorption, supposons, en première approximation, que toute molécule qui atteint la surface s'y fixe et ne désorbe pratiquement pas pendant les premières secondes après le raclage. Dans ces conditions l'adsorption des molécules abaisse pratiquement à zéro la concentration de la zone de solution immédiatement sous-jacente, et c'est la diffusion à partir du sein de la solution qui nourrit la région appauvrie. Le gradient de concentration va s'étendre en profondeur avec le temps.

La valeur du flux de diffusion à travers ce gradient en cours de croissance est donné par une relation classique en $1/\sqrt{t}$. Le nombre n de molécules qui ont atteint la surface au temps t est proportionnel à $\sqrt{t}$:

$$n = \frac{2C\sqrt{t}\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}$$

(D, constante de diffusion; C, concentration de la solution.)

L'hypothèse de départ $n = \delta$ n'est valable qu'au début de l'adsorption. Par suite, la désorption diminue le nombre de molécules adsorbées et la concentration de la zone de solution située sous le film n'est plus égale à zéro, mais à la concentration c_a de la solution qui serait en équilibre avec le film à l'instant où on le considère (transposition des raisonnements de L. TER MINASSIAN-SARAGA).

Comme nous allons le montrer, l'expérience confirme cette manière de voir: δ peut être confondu avec n et est proportionnel à $\sqrt{t}$ tout à fait au début de l'adsorption.

La courbe ($V-\delta$) à condition de choisir convenablement l'échelle des abscisses, doit se superposer à la courbe ($V-\sqrt{t}$). C'est ce que montre la figure 27: la courbe des potentiels d'adsorption ($V-\sqrt{t}$) d'une solution de concentration 0,12 mg/l dans N/50 000 HCl est en trait plein, et les points représentant les valeurs trouvées pour les potentiels de l'acide laurique étalé sur N/50 000 HCl ($V-\delta$). Les points encadrent très correctement la courbe à son début.

Par ailleurs, tandis que les courbes ($V-t$) se raccordent tangentiellement avec l'axe des ordonnées, les courbes ($V-\sqrt{t}$) (fig. 26 à droite) coupent cet axe, ce qui permet de connaître avec plus de précision la valeur du potentiel extrapolée au temps zéro, valeur sur laquelle, nous l'avons dit plus haut, demeurerait une certaine incertitude. Nous avons pu

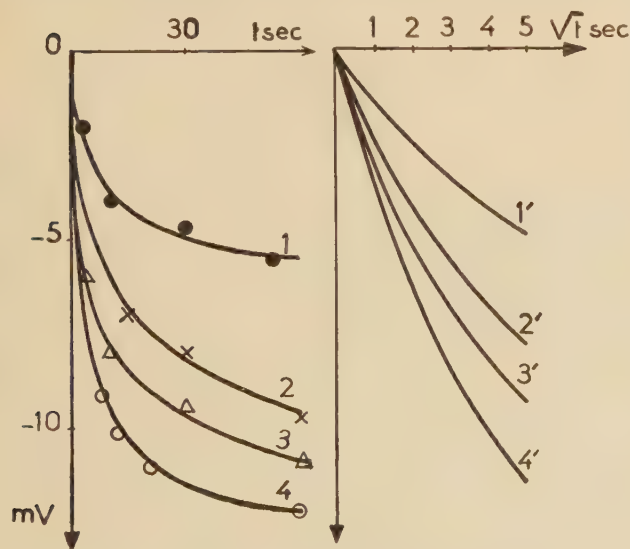


Fig. 26. — Acide laurique.
Potentiel en fonction du temps d'adsorption.
Concentration en mg/l.
1 et 1' C = 0,05
2 et 2' C = 0,1
3 et 3' C = 0,15
4 et 4' C = 0,18.

30 minutes, croît d'abord très rapidement puis tend vers une limite. La figure 26 (gauche) représente la première minute de cette évolution.

vérifier ainsi que cette valeur différerait en général très peu de celle que nous avons mesurée sur le solvant pur.

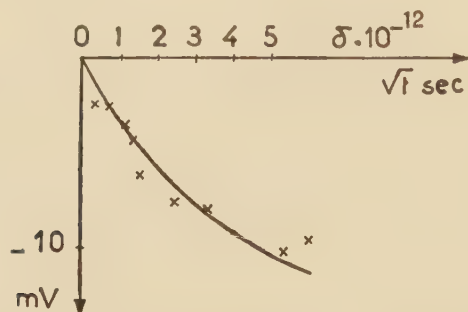


Fig. 27. — Acide laurique. Comparaison des courbes de potentiel de surface des films d'étalement $\times V - \delta$ et des films en cours d'adsorption $- V - \sqrt{t}$.

L'expérience ayant confirmé que δ était bien proportionnel à $\sqrt{t}$, nous nous sommes proposé de représenter δ en fonction de $\sqrt{t}$ et de vérifier que le coefficient angulaire $2C\sqrt{D}/\sqrt{\pi}$ était proportionnel à la concentration de la solution.

Partant d'une courbe $V - \delta$ (étalement) et d'une courbe $V - \sqrt{t}$ (adsorption), nous avons fait correspondre, pour chaque valeur du potentiel, une valeur de δ avec une valeur de $\sqrt{t}$.

Pour des solutions de $C = 0,05, 0,1, 0,15, 0,18$ mg/l nous avons obtenu 4 droites dont les pentes sont à peu près dans le même rapport que les concentrations (fig. 28).

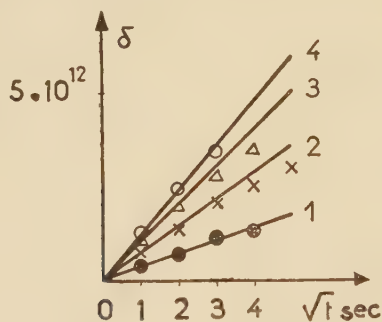


Fig. 28. — Acide laurique.
Densités superficielles en fonction de $\sqrt{t}$.
C concentration en mg/l.
1 $C = 0,05$
2 $C = 0,1$
3 $C = 0,15$
4 $C = 0,18$

CALCUL DE LA CONSTANCE DE DIFFUSION D

Pour calculer la constante de diffusion D, il est commode de procéder de la façon suivante.

A partir des points expérimentaux qui ont servi à établir la figure précédente (δ fonction de $\sqrt{t}$), calculons les rapports δ/C et portons ces rapports en fonction de $\sqrt{t}$ (comme δ représente des molécules par cm², on exprimera C en molécules par cm³) (fig. 29).

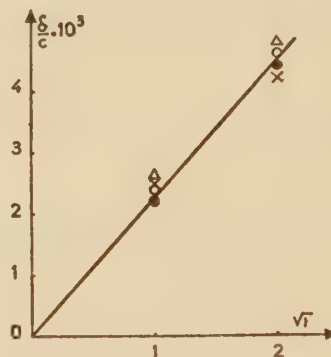


Fig. 29. — δ/C en fonction de $\sqrt{t}$.
La pente de la droite permet le calcul de la constante de diffusion.

Les points s'alignent assez correctement sur une droite passant par l'origine. D'après l'hypothèse ci-dessus, l'équation de cette droite serait

$$\frac{\delta}{C} = \frac{2\sqrt{t}\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}};$$

sa pente (qui représenterait $\frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}}$) a ici pour valeur $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$.

La constante de diffusion serait :

$$D = \frac{\pi}{4} \left(\frac{\delta}{C\sqrt{t}} \right)^2 = \frac{\pi}{4} [(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}]^2 \\ = (3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

Cette valeur est sans doute un peu trop faible (L. TER MINASSIAN-SARAGA a adopté une valeur voisine de $7 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec). Toutefois nous avons introduit dans le calcul les valeurs brutes des concentrations des solutions. Il faudrait tenir compte du fait qu'au pH des expériences la moitié seulement des molécules participent à l'équilibre d'adsorption.

Examinons deux cas extrêmes :

a) Si, immédiatement sous la surface libre qui fixe les molécules entières, le processus de recombinaison des ions est *très rapide* par rapport à celui de la diffusion, l'adsorption « videra » la couche de solution sous-jacente presque aussi vite que si elle ne contenait que des molécules entières; il n'y aurait

pas alors à faire intervenir la dissociation en solution.

b) Si au contraire le processus de recombinaison est extrêmement lent par rapport à la diffusion, tout se passera comme si réellement la moitié des molécules étaient tensioactives. Le calcul conduirait alors à une constante de diffusion de l'ordre de 15.10^{-6} cm²/s, valeur supérieure cette fois à celle qu'avait adoptée L. TER MINASSIAN-SARAGA.

Si la valeur correcte est 7.10^{-6} , intermédiaire entre $3.8.10^{-6}$ et 15.10^{-6} , (et si nos expériences, à vrai dire assez délicates, sont assez précises pour qu'on puisse y chercher mieux qu'un ordre de grandeur), cela semble indiquer que la vitesse du processus de recombinaison est intermédiaire entre les vitesses correspondant aux cas extrêmes envisagés.

Il est regrettable que nous n'ayons pas pu effectuer de mesures de ce genre à des pH où l'acide laurique est presque totalement associé en solution; mais, comme on l'a vu, le potentiel du film gazeux est alors si faible en valeur absolue que sa valeur ne pourrait pas être utilisée pour déterminer les densités superficielles.

* *

CONCLUSIONS

Ce serait non dans le film condensé mais dans le film gazeux aux dilutions extrêmes que le potentiel de surface des acides gras tendrait à suivre la relation $\Delta V = 4\pi m\delta$. On trouve alors des valeurs de m satisfaisantes (ce qui n'est peut-être qu'une coïncidence) et un signe du dipôle inverse de celui qu'annonçaient les premiers expérimentateurs. Les potentiels des films gazeux dans un certain domaine de pH sont bien représentés par la relation de J. GUASTALLA :

$$\Delta V = 12\pi m(\delta - K\delta^{3/2}).$$

Lorsque l'acidité du support croît, les courbes s'incurvent de plus en plus; la valeur du coefficient K augmente.

Le rôle des ions du support est extrêmement complexe; l'ion H^+ jouerait, semble-t-il, un rôle particulier.

En ce qui concerne les films hétérogènes (palier de vaporisation), les irrégularités de potentiel trouvées par les différents auteurs semblent être dues à un équilibre de phases non atteint et à l'influence que l'instrument de mesure joue sur le phénomène

lui-même. Nous avons décrit un dispositif qui permet de se mettre à l'abri de ces perturbations. Dans ces conditions nous n'avons plus trouvé les irrégularités signalées. Nous avons pu montrer qu'il y avait continuité, en ce qui concerne les valeurs du potentiel entre l'état gazeux et l'état condensé. Il semble qu'il n'y ait plus de raison d'attribuer aux agglomérats de phase condensée des dimensions macroscopiques.

L'étude des potentiels des films d'adsorption de l'acide laurique à l'équilibre apporte de nouvelles preuves de l'identité du film d'adsorption et du film d'étalement.

La mesure des potentiels permet de suivre, mieux que d'autres méthodes, la cinétique de l'adsorption du film gazeux à son début. L'étude de cette cinétique confirme que la vitesse d'adsorption est régie par la diffusion, et que les molécules entières sont seules à s'adsorber à partir d'une solution d'acide gras partiellement dissocié. La valeur de la constante de diffusion trouvée par cette méthode est en bon accord d'ordre de grandeur avec celle que L. TER MINASSIAN-SARAGA avait déterminée précédemment.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, avec l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à remercier bien vivement Monsieur le Professeur Ed. BAUER qui m'a accueillie dans son laboratoire et qui m'a prodigué ses précieux conseils; M. J. GUASTALLA, Maître de Recherches, qui m'a proposé de continuer l'étude des potentiels de surface qu'il avait entreprise autrefois, et qui m'a souvent guidée dans mon travail. Je remercie également MM. GANDY, DESCHAMPS et DENIS, qui ont réalisé les électromètres à lampes utilisés; M. BOLLE, qui a mis à ma disposition certains des produits étudiés; et les travailleurs de l'Institut du Radium, qui m'ont procuré les sources radioactives.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N.K. ADAM. — *Chem. Rev.*, 1926, **3**, 172.
- (2) N.K. ADAM et J.B. HARDING. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **A 138**, 411.
- (3) C.C. ADDISON et D. LITHERLAND. — *J. Chem. Soc.*, GB, 1953, 1143.
- (4) D.J. CRISP. — *Surface Chemistry*, Butterworths, 1949, 65.
- (5) J.T. DAVIES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 208**, 224.
- (6) D.G. DERVICHIAN. — Thèse, *Ann. Phys.*, 11^e série, 1937, **8**, 361.
- (7) D.G. DERVICHIAN. — *Surface Chemistry*, Butterworths, 1949, p. 181.

- (8) D.G. DERVICHIAN et KEPES. — Cité par LACHAMPT et PERRON. Grignard, T XXII, 931.
- (9) A. FRUMKIN. — *Z. Phys. Chem.*, 1925, **116**, 485.
- (10) J. GUASTALLA. — *C.R. Ac. Sc.*, 1938, **206**, 993.
- (11) J. GUASTALLA. — *C.R. Ac. Sc.*, 1939, **208**, 1078.
- (12) J. GUASTALLA. — *Cahiers de Phys.*, 1942, **40**, 30.
- (13) J. GUASTALLA. — *Thèse*, Montpellier, 1945, *Mémorial des Serv. Chim. de l'Etat*, 1947, **33**, 265-362.
- (14) J. GUASTALLA et J. MICHEL. — *Surface Chemistry*, Butterworths, 1949, p. 127.
- (15) L. GUASTALLA et J. GUASTALLA. — *Mémorial Serv. Chim. Etat*, 1953, **38**, 99.
- (16) J. GUYOT. — *Thèse*, *Ann. de phys.*, 10^e série, 1924, **2** 506.
- (17) W.D. HARKINS. — *Chem. Rev.*, 1941, **9**, 552.
- (18) W.D. HARKINS et E.K. FISCHER. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 852.
- (19) E. HAVINGA. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1952, **71**, n° 1, 71.
- (20) T. ISEMURA et H. HOTTA. — *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1950, **23**, 193.
- (21) Lord KELVIN. — *Phil. Mag.*, 1898, XLVI, p. 82.
- (22) B. KENRICK. — *Z. für Phys. Chem.*, 1896, **19**, 615.
- (23) M.E. LAING. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A **109**, 28.
- (24) LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1848.
- (25) H. PELLAT. — *Thèse*, *Ann. de Ch. et Phys.*, 1881, **5**, **24**, 5.
- (26) J. PERRIN. — *Ann de Ch. et Phys.*, 1897, **7**, t. **1**, 496.
- (27) A.M. POSNER et A.E. ALEXANDER. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 651.
- (28) B.D. POWELL et A.E. ALEXANDER. — *J. Colloid. Sci. USA*, 1952, **7**, n° 5, 482.
- (29) M. RAISON. — *Memorial Serv. Chim. Etat.*, 1952, **37**, 65.
- (30) RIGBI. — *J. de Phys.*, 1888, VII **2**, 153.
- (31) J.H. SCHULMAN et A.H. HUGHES. — *Proc. Roy. Soc.* 1932, A **138**, 430.
- (32) J.H. SCHULMAN et E.K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **130**, 259.
- (33) L. TER MINASSIAN-SARAGA. — *Thèse*, Paris, 1952, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 95.
- (34) H.G. YAMINS et W.A. ZISMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 656.
- (35) W.A. ZISMAN. — *Rev. Sci. Inst.*, 1932, **3.7**, 76.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MESURE DES MASSES MOLÉCULAIRES
PAR LA MÉTHODE D'ULTRA-CENTRIFUGATION

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Juin 1955,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1957)
